

PUB-NO: JP363232850A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 63232850 A  
TITLE: BASE MATERIAL FOR CATALYTIC CONVERTER

PUBN-DATE: September 28, 1988

INVENTOR-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
ANDO, ATSUSHI	
HATTORI, YASUNORI	
UCHIDA, YUKIO	
HIROSE, YUSUKE	

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME	COUNTRY
NISSHIN STEEL CO LTD	

APPL-NO: JP62115991  
APPL-DATE: May 14, 1987

US-CL-CURRENT: 501/98.4; 502/336, 502/439  
INT-CL (IPC): B01J 23/86; B01J 37/02

ABSTRACT:

PURPOSE: To make rolling workability good by forming  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker on a plate Al layer provided on the surface of stainless steel contg. Ti and thereafter applying (R)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thereon to form an alumina carrier.

CONSTITUTION: Ti-contg. stainless steel consisting of 3i-25wt.% Cr, iÂ0.08wt.% C, <1wt.% Al, iÂ0.8wt.% Mn, iÂ0.8wt.% Si, 0.05i-0.5wt.% Ti and the balance Fe with inevitable impurities is manufactured. Al plating is performed on the surface of this stainless steel by means of vapor deposition plating or electroplating and '-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> whisker is formed on the plated Al layer simultaneously with vapor deposition plating or by heat-treatment after plating and thereafter a base material for a catalytic converter is formed by applying (R)-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thereon.

COPYRIGHT: (C)1988,JP0&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-232850

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

B 01 J 23/86  
37/02

識別記号

3 0 1

庁内整理番号

A-7918-4G  
L-7158-4G

④ 公開 昭和63年(1988)9月28日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全11頁)

⑭ 発明の名称 触媒コンバータ用基体

⑰ 特 願 昭62-115991

⑱ 出 願 昭62(1987)5月14日

優先権主張 ⑳ 昭61(1986)11月28日 ㉑ 日本(JP) ㉒ 特願 昭61-282038

㉓ 発 明 者 安 藤 敦 司 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

㉔ 発 明 者 服 部 保 徳 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

㉕ 発 明 者 内 田 幸 夫 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

㉖ 発 明 者 広 瀬 祐 輔 大阪府堺市石津西町5番地 日新製鋼株式会社阪神研究所内

㉗ 出 願 人 日新製鋼株式会社 東京都千代田区丸の内3丁目4番1号

㉘ 代 理 人 弁理士 松井 政広 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

触媒コンバータ用基体

2. 特許請求の範囲

(1) ステンレス鋼ファイルをフレームとし、該フレームの少なくとも片面に触媒を担持するためのアルミナが被覆されている触媒コンバータ用基体であって、上記ステンレス鋼がCr: 3~25重量%(以下%)、C: 0.08%以下、Ti: 0.05~0.5%、Al: 1%未満、Mn: 0.8%以下、Si: 0.8%以下、残部が鉄および不可避免の不純物からなるTi含有ステンレス鋼であり、該ステンレス鋼表面に蒸着めっき又は電気めっきによりAlめっきを施し、該蒸着めっきと同時またはめっき後の加熱処理によりAlめっき層に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーを生成させた後に $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングして上記アルミナ担持体を形成したことを特徴とする触媒コンバータ用基体。

(2) 上記ステンレス鋼のファイルを用い、該ファイル表面にAl蒸着めっき又はAl電気めっきを

施した後にコルゲート加工し、加熱処理して上記ウイスカーを生成させた特許請求の範囲第1項の基体。

(3) 上記ステンレス鋼ファイルの板厚が25~90 $\mu$ mである特許請求の範囲第1項の基体。

(4) 上記ステンレス鋼の鋼板を用い、該鋼板にAl蒸着めっきまたはAl電気めっきを施した後に、該鋼板を圧延してファイルとし、コルゲート加工後、加熱処理して上記ウイスカーを生成させた特許請求の範囲第1項の基体。

(5) 上記ステンレス鋼ファイルに施されるめっき層の膜厚および上記ステンレス鋼板にAl蒸着めっき又はAl電気めっきを施して圧延ファイルにした後のめっき層の膜厚が0.5~8.0 $\mu$ mである特許請求の範囲第2項または第4項の基体。

## 3. 発明の詳細な説明

## 〔技術分野〕

本発明は、主に自動車等の排気ガス経路に設置され、排気ガス中の各種酸化物を分解して浄化するために用いる触媒コンバータの基体に関する。

## 〔従来技術と問題点〕

現在、排気ガスの浄化を目的として自動車の排気ガス経路にモノリシス型の触媒コンバータが使用されている。該コンバータは一般に800℃～約1200℃に及ぶ高温の腐食性ガスに曝されるので高温下での耐酸化性を有する必要がある。触媒担体を保持するフレームにはハニカム状のセラミックスが従来用いられている。しかし、セラミックス製フレームには次の問題がある。

- a. 熱伝導度が小さいので、温度が上り難く、運転開始時の排気ガス浄化が期待できない。
- b. 熱衝撃や機械振動に弱い。
- c. 金属との熱膨張差が大きいため、コンバータシェルへの固定が難しい。

上記セラミックス製コンバータの欠点を解消する

ため上記Al含有ステンレス鋼を予めCO<sub>2</sub>雰囲気等で加熱処理する方法（特開昭57-71898）、あるいはステンレス鋼の成分にZr、Y等を添加し機械的強度や高温クリープ特性を改善する方法（特開昭56-121641、同58-177437）等が知られている。

ところが、ステンレス鋼を用いて触媒コンバータのフレームを形成する上記従来方法は、何れも高Al含有ステンレス鋼を用い、ステンレス鋼の加熱処理により鋼中のAlを利用して鋼表面に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>を生成させるものであり、製造工程が煩雑である。またAl含有量が3～8%程度に及ぶため圧延性に劣り、板厚50 $\mu$ m程度のフォイルを製造するのが困難である。更に、鋼中のAlを利用するため $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の生成が不十分になり易い問題がある。

ステンレス鋼を用いる上記従来方法の問題を回避するため、チタン含有低炭素鋼を用いて上記メタリックフレームを製造する方法も知られている。その一例は、0.01～1.0%のTiを含有する

ため、最近、触媒担体のフレーム材として板厚50 $\mu$ m程度の耐熱性ステンレス鋼フォイル（箔）を用いることが検討され、欧米では既に実用化されている。ステンレス鋼は高温での耐酸化性に優れることから、ステンレス鋼の箔をコルゲート加工してハニカム状のフレームを形成し、該フレームに触媒の担持体となる $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングして、乾燥焼結した後、触媒コーティングを施し、メタリックフレームコンバータを製造している。ところが上記ステンレス製のフレームは触媒担体となるアルミナとの密着性が必ずしも充分ではなく、その為、種々の改良が試みられている。その一例として、Alを3～8%含有するAl含有ステンレス鋼を用い、該ステンレス鋼の箔を焼なまし後にコルゲート加工し、成形後、更に熱処理して鋼中のAlを利用してステンレス鋼表面に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーを生成させ、該針状結晶の上に $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングする方法が知られている（特開昭58-98726）。この他、 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスカーの生成を促進する

低炭素鋼を用い、該炭素鋼の表面に溶融Alめっきを施した後に冷間圧延してフォイルを形成する方法である（特開昭61-568、特公表60-501765）。この方法は、高価なステンレス鋼に代えて経済的に有利な低炭素鋼を用い、圧延性および耐高温酸化性を高めるために該鋼にTiを添加し、更に鋼表面に溶融Alめっきを被覆し、加熱処理することにより上記ウイスカーを生成させるものであり、上記高Al含有ステンレス鋼を用いる方法に比べ、製造工程が簡略であり、経済的に有利であるが、Tiが添加されているものの母材が低炭素鋼であるので依然として製品の耐熱性に劣り、800℃以上の高温下での使用には信頼性が乏しい。しかも溶融めっき層に硬質で脆い合金層（Fe-Al、Fe-Al-Si）が形成されるため、めっき後の圧延時にめっき層が剥離し易い重大な問題がある。

## 〔問題点の解決に係る知見〕

本発明者は、Ti含有低炭素鋼に比べステンレス鋼は高温での耐酸化性が格段に優れることか

ら、ステンレス鋼を用いたメタルフレームの改良を試み、Al 量として鋼中の含有 Al を利用する従来の方法とは異なり、ステンレス鋼表面に蒸着めっき又は電気めっきにより Al めっきを施し、該 Al めっき層の加熱処理により上記ウイスカーを形成すれば、高温での耐酸化性に優れ、かつ圧延および成形加工時にもめっき層の剝離を生じない優れた加工性を有するメタリックフレームを製造できることを見出した。

更に、ステンレス鋼にめっき層を形成する方法においては、めっき方法が重要であり、溶融めっきにより Al めっきを施す場合には不めっきが発生し易く、しかも疎くて均一なめっき層を得ることが難しい。他方、蒸着めっき或いは電気めっきにより Al めっきを施せば母材との密着性に優れた均一なめっき層を得ることができ、良好なアルミナウイスカーを形成できることを見出した。

#### [発明の構成]

本発明によれば、ステンレス鋼フォイルをフレームとし、該フレームの少なくとも片面に触媒

を有することによって特徴づけられ、Mn および Si は通常のステンレス鋼に含有される範囲の含有量であり、残部が鉄および不可避免的不純物からなるものを言う。

Ti を含有しないステンレス鋼の場合、Al めっき層から鋼中に拡散した Al が鋼中の炭素、窒素と結合し、めっき層と母材の界面付近でボイドを形成するため、これがめっき層の剝離原因となる。従って、Ti は鋼中の全ての炭素、窒素と結合するのに十分な量が必要とされる。更に本発明においては、Al めっき層の Al を鋼中にスムーズに拡散させ、かつ鋼組織を精浄化し圧延性を向上させる作用を果たすものであり、この観点から Ti 量は、0.05～0.5% が好ましい。

Ti 量が 0.05% より少ないと、鋼中の全ての炭素、窒素が Ti と充分に結合されない。また Ti 含有量が 0.5% 以上になっても鋼中のフリーの Ti 量が増加するだけであり、上記効果はそれ以上向上しない。

Cr の含有量は 3～25% を必要とし、好まし

くを担持するためのアルミナが被覆されている触媒コンバータ用基体であって、上記ステンレス鋼が Cr: 3～25 重量% (以下%)、C: 0.08% 以下、Ti: 0.05～0.5%、Al: 1% 未満、Mn: 0.8% 以下、Si: 0.8% 以下、残部が鉄および不可避免的<sup>不</sup>純物からなる Ti 含有ステンレス鋼であり、該ステンレス鋼表面に蒸着めっきまたは電気めっきにより Al めっきを施し、該蒸着めっきの場合はめっきと同時にまたはめっき後に加熱処理を施し、該電気めっきの場合にはめっき後に加熱処理を施して Al めっき層に  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウイスカーを生成させた後に  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> をコーティングして上記アルミナ担持体を形成したことを特徴とする触媒コンバータ用基体が提供される。

本発明に係るメタリックフレームの製造工程の一例を第 1 図に示す。

本発明のメタリックフレームには Ti 含有ステンレス鋼が用いられる。該 Ti 含有ステンレス鋼とは、Cr: 3～25%、C: 0.08% 以下、Al: 1% 未満、Ti: 0.05～0.5% を含

くは、11～20% である。3% 未満の Cr 含有量では母材の耐高温酸化性に劣る。ステンレス鋼は一般には 11% 以上の Cr を含有するものであるが、本発明においては 3% 以上の Cr が含有されていれば、Fe、Cr、Al の複合酸化物を形成し、最少限必要な耐高温酸化性を得ることができるので 3% 以上の Cr を含有するものをステンレス鋼の範囲に含むものとする。Cr 含有量が 25% を越えても母材の耐酸化性を顕著に向上させる効果は認められず、Cr が高価な金属であることを考慮すると経済的にも Cr 含有量は 25% 以下であることが好ましい。

本発明はステンレス鋼を用いる方法において、従来と異なり、鋼中の Al を利用して  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウイスカーを生成させるものではないので、高 Al 含有ステンレス鋼を用いる必要が無い。本発明においては、Al を含有しないもの或いは Al 量が 1% 未満のステンレス鋼を用いる。この結果、板厚 50  $\mu$ m 程度の冷延フォイルの製造が容易である。Al 量が 1% を越えると、Al

量の増加と共に母材が硬くなり、圧延が困難になるので好ましくない。

Mn、Siの含有量は通常のスチレンス鋼に含まれる範囲であり、一般的には、Mn: 0.8%以下、Si: 0.8%以下である。

尚、Mn、Si、Niの含有量は本発明において本質的なものではない。

その他、上記スチレンス鋼には不可避免の不純物として、P、S等が含まれるが、これらは通常の混入量以下であれば支障ない。尚、母材の機械的性質を考慮すると、これらの元素は少ない程好ましい。

上記スチレンス鋼の両面あるいは片面に、蒸着めっき或いは電気めっきによりAlめっきが施される。該めっき処理の際、スチレンス鋼は予め板厚50 $\mu$ m程度のファイルに圧延したものをを用いても良く、あるいは板厚0.1~0.3mm程度の鋼板にめっき処理を施した後、上記ファイルの板厚まで圧延しても良い。

該めっき層は上記 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウィスカーを

する。

蒸着めっきの原理は、めっき金属の蒸気を真空蒸着室中で鋼帯表面に付着、凝縮させてめっき層を形成するものであり、熔融めっきに見られる不都合な合金層を生じることが無く、密着性に優れためっき層を得ることができる。また蒸着めっきは板厚50 $\mu$ m程度の極薄な鋼帯に対しても良好なめっき層を形成することが可能である。一方、熔融めっきは融点以上に加熱しためっき浴中に鋼帯を通過させるため、極薄の鋼帯は著しい熱歪を生じ易く、通常0.25mm以上の板厚を有する鋼帯に限られる。またAl熔融めっきによりスチレンス鋼板にAlめっきを施す場合、熔融Alとスチレンス鋼板とのぬれ性が悪く点状の不めっきが発生し易い。蒸着めっきの場合には、スチレンス鋼板にも密着性の良いAlめっきを施すことが出来る。更に、蒸着めっきは薄めっきが可能であり、蒸着時の熱を利用して蒸着工程においてAlめっき層に直ちに $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>被膜を形成することもできる。

形成するためのものであり、従って該めっき層の膜厚は鋼表面に均一な上記ウィスカーが形成される程度であれば良い。具体的には、ファイル状のスチレンス鋼を用いる場合、該めっき層の膜厚は0.5~8.0 $\mu$ mが最適であり、また、板厚0.1~0.3mm程度の鋼板を用いる場合にも圧延後のファイルのめっき層の膜厚が0.5~8.0 $\mu$ mであることが好ましい。めっき層の膜厚が0.5 $\mu$ mより薄い場合、上記ウィスカーの生成が不十分な部分を生じ、また該めっき層の膜厚が8.0 $\mu$ mより厚い場合、上記ウィスカーを生成させるためには長時間の加熱処理あるいはより高温での処理が必要になる。従って、めっき層の膜厚は0.5~8.0 $\mu$ mが好適である。

上記Alめっき層は蒸着めっき、或いは電気めっきにより形成される。熔融めっきによる場合には前述のようにめっき層界面付近に脆弱な合金層が生じるのを避けることが出来ない。該合金層はめっき層の剝離原因となり易く、また上記 $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウィスカーの生成形態を不均一に

上記蒸着めっきに代えて電気めっきによりAlめっきを形成しても良い。電気めっきにより形成されるめっき層は蒸着めっきによる場合と同様に、熔融めっきに見られるような合金層が生ぜず、良好なめっき層を得ることができる。

上記蒸着めっき又は電気めっきによりAlめっきしたスチレンス鋼ファイルはコルゲート加工によりハニカム状の構造体に加工され、引続きキャンニング工程を経て、コンバータフレームの形状に加工される。

上記加工処理の後、大気中での加熱処理によりAlめっき層に $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウィスカーが形成される(第2図(a)参照)。該熱処理は大気中での加熱で良く、具体的な熱処理条件はスチレンス鋼の鋼種およびめっき層の膜厚により多少異なるが、通常、800~1100℃、5分~50時間であれば良い。

板厚0.1~0.3mmのスチレンス鋼板に上記Alめっきを施した場合には、該鋼板を圧延して板厚25~90 $\mu$ m、めっき層の厚さ0.5~8.0 $\mu$ m

にした後、上記コルゲート加工および熱処理を施す。

高A<sub>2</sub>含有ステンレス鋼を用い、めっき層を形成せずに上記ウイスキーを形成する従来方法においては、大気中での加熱によっては十分なウイスキーを形成することが出来ない。この為、酸素分圧を0.75 Torr以下とした不活性ガス雰囲気中、或いは炭酸ガス雰囲気中で加熱している。

本発明においては、上記従来方法で不可欠とする雰囲気調整の必要が無く、大気中での加熱で良く、これにより良好なウイスキーを形成することができる。

$\alpha$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウイスキーの生成させる加熱温度と時間はA<sub>2</sub>めっき層の膜厚によって異なり、前述の如く、めっき層の膜厚が0.5～8.0  $\mu$ mであれば800～1100℃、5分～50時間で上記ウイスキーが生成される。なお、めっき層の膜厚の薄い方が微細かつ針状のウイスキーを短時間で形成する傾向を有するが、膜厚が厚くても上記範囲内であれば加熱温度を高くすることにより針状のウイ

スキーを短時間で形成できる。

上記加熱処理により鋼表面に化学的に安定な $\alpha$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が形成される一方、めっき層のA<sub>2</sub>が鋼中に拡散し固溶するのでステンレス鋼フォイルの耐熱性が向上する。

上記加熱処理(ウイスキー処理)の後、触媒担体となる $\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>が上記ウイスキー上にコーティングされる(第2図(b)参照)。

$\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>のコーティングは通常の方法によって行なえば良く、例えば、該コーティング用アルミナゾルを上記フォイル上に塗布し、乾燥後、大気中で500～800℃に加熱して焼成させることにより形成される。 $\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の膜厚は通常1～10  $\mu$ mである。 $\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の密着性は $\alpha$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスキーの形態に依存しており、微細かつ針状のウイスキーである程密着性が良い。上記 $\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層の上に更に白金、ロジウム等の金属触媒がコーティングされ(第2図(c))、最終的に触媒コンバータ用基体が形成される。

尚、第2図中 10はステンレス鋼フォイル、11は $\alpha$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスキー、12は $\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、13は金属触媒である。

#### [発明の効果]

本発明の触媒コンバータ用基体は次の利点を有する。

- a. 母材として通常のTi含有ステンレス鋼を用いるのでフォイルを製造するのが容易である。ステンレス鋼を用いる従来の方法は高A<sub>2</sub>含有ステンレス鋼に限られるので板厚50  $\mu$ m程度のフォイルまで圧延するのが困難である。また低炭素鋼を用いるものは高温下での耐酸化性に劣り800℃以上の温度領域での長期間の使用に耐えない。
- b. 蒸着めっき或いは電気めっきによりA<sub>2</sub>めっきを形成するので、溶融めっきに発生するめっき界面付近での脆弱な合金層を生じることがなく、めっき処理後の圧延加工によってもめっき層が剥離せず、圧延加工性が良い。従って上記ウイスキーが鋼表面に均一に形成される

結果 $\gamma$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>コーティング層の密着性に優れる。

c. 大気中での加熱によりA<sub>2</sub>めっき層に化学的に安定な $\alpha$ -A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>ウイスキーが容易に形成される。高A<sub>2</sub>含有ステンレス鋼を用いる従来方法においては、大気中での加熱によっては十分なウイスキーを形成することが出来ない。この為、酸素分圧を0.75 Torr以下とした不活性ガス雰囲気中、或いは炭酸ガス雰囲気中で加熱している。この点、本発明においては、上記従来方法で不可欠とする雰囲気調整の必要が無く、大気中での加熱で良く、これにより良好なウイスキーを形成することができる利点を有する。

d. 上記ウイスキー処理時に鋼中にA<sub>2</sub>が拡散固溶するのでステンレス鋼フォイルの耐熱性が一層向上する。従来溶融めっきを行なう方法においてはステンレス鋼に代えて低炭素鋼を用いているのでA<sub>2</sub>めっき層から鋼中にA<sub>2</sub>が拡散しても耐熱性に限界がある。

## [実施例および比較例]

## 実施例 1

第1表に示す成分のステンレス鋼フォイル（板厚 $50\mu\text{m}$ ）を用い、常法に従って脱脂および酸洗を行なった後、第2表の蒸着条件に従い該ステンレス鋼表面の両面にAl蒸着めっきを施した。

引続き、該Alめっきフォイルを大気中で10分～10時間、 $900^{\circ}\text{C}$ に加熱し、ウイスキーを生成させた。該ウイスキー処理時における鋼中へのAl拡散状態を調べたところ第3図(a)、(b)の結果が得られた。同図(a)はめっき膜厚 $3\mu\text{m}$ の試料を大気中で $900^{\circ}\text{C}$ に加熱した時の鋼中へのAl拡散挙動を示している。同図(a)に示されるように、 $900^{\circ}\text{C}$ 、3時間の加熱処理後の鋼中の平均Al含有量は化学分析結果より約3%であることが確認された。該Alの拡散深さは加熱温度、保持時間に比例し、算出した拡散係数は $2.17 \times 10^{-10} (\text{cm}^2/\text{s})$ であった。また同図(b)はめっき膜厚 $3\mu\text{m}$ の試料を大気中で $900^{\circ}\text{C}$ 、1～3時間加熱保持した後の試料の厚み方向のAlの濃度

また同試料について表面に2mmの非盤目カットを入れた後にテープ剝離による試験を行ない、コーティング層の密着性を調べた。この結果を第7図に示す。尚、第7図中剝離度は全コーティング層（ $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ）面積に占める剝離面積の割合により表わす。第6図に示されるように本実施例の試料はAlめっきステンレス鋼表面に形成された $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ ウイスキーを介して $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ コーティング層が付着しており、該ウイスキーが該コーティング層中に突出し強固な結合をなしている。この為、第7図に示すように該コーティング層はAlめっきステンレス鋼と極めて高い密着性を有することが確認された。

分布を示している。同図(b)により $900^{\circ}\text{C}$ 、3時間の加熱処理で該Alめっきフォイル内部のAl濃度はほぼ均一になることが確認できる。

次に、めっき膜厚 $1\mu\text{m}$ 、 $3\mu\text{m}$ 、 $7\mu\text{m}$ の試料を $900^{\circ}\text{C}$ 、10時間加熱処理した後のめっき層表面の走査電子顕微鏡写真を第4図(a)、(b)、

(c)に示す。また同図(b)と同一条件で作成した試料についてめっき層のX線回折チャートを第5図に示す。第4図(a)～(c)に示されるように該Alめっきステンレス鋼表面には微細なかつ緻密な針状結晶が形成されており、加熱処理条件が同一であれば、めっき膜厚の薄いほうがウイスキーの成長が速いことが確認された。また、該ウイスキーは第5図のチャートから $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ であることが確認された。

めっき膜厚 $3\mu\text{m}$ 、 $900^{\circ}\text{C}$ 、10時間の加熱処理によりウイスキーを形成した試料について、更に第3表に示す条件下で $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ をコーティングした。該コーティング処理した試料について表面部分の走査電子顕微鏡写真を第6図に示す。

第1表 鋼中成分 (重量%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti
0.028	0.46	0.23	0.007	0.008	17.5	0.33

第2表 Al蒸着条件

基板温度	: $200^{\circ}\text{C}$	板厚	: $50\mu\text{m}$
蒸着速度	: $1\sim 10\mu\text{m}/\text{分}$	真空度	: 約 $1 \times 10^{-5} \text{ Torr}$

第3表  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ コーティング条件

分散液	: ベーマイト系アルミナ分散水溶液
コーティング方法	: 浸漬-引上げ、引上げ速度: 約 $2\text{mm}/\text{sec}$
乾燥	: 大気中 $120^{\circ}\text{C}$ 、1時間
焼結	: 大気中 $500\sim 800^{\circ}\text{C}$ 、3時間

## 実施例 2

Cr含有量を2.5～25.8%の範囲で種々変化させたステンレス鋼フォイル(板厚50 $\mu$ m)をめっき母材とした。尚、Cr以外の鋼中成分(%)は

C: 0.020～0.035, Si: 0.047～0.57

Mn: 0.18～0.36, P: 0.005～0.018

S: 0.006～0.018, Al: 0.08～0.20

Ti: 0.14～0.42

である。

該ステンレス鋼フォイルを第2表と同様の蒸着条件にてAlめっきを施した後、1000℃、5時間のウイスキー処理を行ない、第3表の条件にて $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>をコーティングした。

上記試料についてウイスキー形態および $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の密着性を夫々試験した。

上記ステンレス鋼フォイルに蒸着Alめっきを施した後、大気中で1100℃、1時間加熱し30分空冷する加熱冷却サイクルを1サイクルとし、これを100サイクル繰返した後における酸化増量を測定し、これにより耐熱性を評価した。

第 4 表

No	Cr含有量 重量%	Alめっき 膜厚 $\mu$ m	ウイスキー 形態	$\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> の密着性	耐熱性	備考
1	2.5	0.3	×	×	×	本発明外
2	"	1.5	○	○	×	"
3	"	7.5	○	○	×	"
4	"	8.5	△	△	×	"
5	4.5	0.3	△	△	○	本発明
6	"	1.5	○	○	○	"
7	"	7.5	○	○	○	"
8	"	8.5	△	△	○	"
9	17.6	0.3	△	△	○	"
10	"	1.5	○	○	○	"
11	"	7.5	○	○	○	"
12	"	8.5	△	△	○	"
13	25.8	0.3	△	△	○	本発明外
14	"	1.5	○	○	○	"
15	"	7.5	○	○	○	"
16	"	8.5	△	△	○	"
比較例1		無し	生成せず	×		本発明外
2		"	"	×		"

第4表にこれらの結果を纏めて示す。尚、評価基準は次の通りである。

ウイスキー形態

×: ウイスキー生成不均一

△: ウイスキー粗大

○: ウイスキー生成均一かつ微細

テープ剥離試験による $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の密着性

×: 剥離度 15%以上

△: 剥離度 10～15%未満

○: 剥離度 10%未満

耐熱性

×: 酸化増量 1mg/cm<sup>2</sup>以上

○: 酸化増量 1mg/cm<sup>2</sup>未満

本表から、Cr含有量2.5%以下の試料(No. 1～4)は基体自体の耐熱性に問題のあることが判る。尚、Cr含有量が25.8%のものは(No. 13～16)上記コーティング層の密着性耐熱性及び基体の耐熱性の何れも触媒コンバータ用基体として満足すべき性質を具えているが、その程度は、Cr含有量が4.5～17.8%のものと同等であり、従ってCr含有量は上記範囲内で十分であることが判る。

また、本表から、Alめっき膜を施すことにより、従来のもより密着性の良い $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>層が形成されることが判る。後述する比較例1、2に示す試料の剥離度は何れも15%以上であるのに対し、本発明に係る試料の剥離度は何れも15%未満であり、とくに、Alめっき層の膜厚が1.5～7.5 $\mu$ mのものの剥離度は全て10%未満であり、上記コーティング層の密着性が大幅に向上している。

## 実施例 3

次の組成からなる板厚0.2 mmのステンレス鋼板の片面に12 $\mu$ m厚の蒸着A $\alpha$ めっきを施した。

C : 0.010 %、Si : 0.35%、Mn : 0.31%、  
P : 0.012 %、S : 0.014 %、Cr : 13.8%、  
Ti : 0.24%、残部がFe及び不可避免的不純物  
尚、蒸着条件は夫々次の通りである。

蒸着温度 : 200 °C、真空度 : 約  $1 \times 10^{-5}$  Torr  
蒸着速度 : 20  $\mu$ m/min

上記条件下で作成した蒸着A $\alpha$ めっき鋼板を圧下率75%で冷間圧延して、板厚50 $\mu$ m、めっき膜厚3 $\mu$ mのA $\alpha$ めっきステンレス鋼ファイルを形成した。更に該A $\alpha$ めっきファイルを大気中で900 °C、10時間加熱してウイスキーを生成させ、第3表に示す条件下で該ウイスキーの上に $\gamma$ -A $\alpha_2$ O $_3$ をコーティングした。

上記製造工程により得られた基体は実施例2に示した評価基準に照らし、ウイスキー形態、 $\gamma$ -A $\alpha_2$ O $_3$ の密着性、耐熱性を何れも満足するものであった。

上記電気めっきにより得られた本発明に係る該触媒コンバータ用基体は蒸着A $\alpha$ めっきにより得られる本発明の他の基体と同様に第4表に示す各種試験で良好な結果を示した。

## 比較例 1、2

次表に示す成分の高A $\alpha$ 含有ステンレス鋼を用い、実施例1と同様に大気中で900 °C、10時間加熱しウイスキー処理を施した。この結果を第8図(a)、(b)に示す。同図から明らかなようにA $\alpha$ めっき膜のない比較例1、2は何れも実施例1と同様の大気中での加熱処理によっては上記ウイスキーを形成することが出来ない。尚、比較例2の試料はCO $_2$ ガス中、900 °C、10分の加熱によっても上記ウイスキーが形成されず、その後更に大気中で975 °C、16時間加熱することにより始めてウイスキーが形成された。但し、比較例1の試料は上記何れの加熱条件によってもウイスキーが形成されなかった。

更に比較例1、2について上記加熱処理後、 $\gamma$ -A $\alpha_2$ O $_3$ コーティングを施した。比較例1

## 実施例 4

第1表に示す成分のステンレス鋼ファイル(板厚50 $\mu$ m)を用い、常法により脱脂および酸洗などのめっき前処理を施した後、乾燥して直ちに予め不活性雰囲気中に保持しておいためっき浴(浴温20°C)に浸漬してA $\alpha$ 電気めっきを施した。尚、該めっき浴は、塩化アルミニウム(A $\alpha$ C $\alpha_3$ )67モル%とアルキルピリジニウムハロゲン化物(C $_5$ H $_5$ N-R-C $\alpha$ 、但し、Rはメチル基又はブチル基)33モル%からなる溶解塩浴にベンゼンを60vol%になるように添加したのものを用いた。めっきは、該ステンレス鋼ファイルを陰極、A $\alpha$ 板(純度99.99重量%)を陽極として用い、電気密度3A/dm $^2$ の直流を約5分間通電して行ない、該ステンレス鋼ファイルの両面に約3 $\mu$ m厚さのA $\alpha$ めっきを施した。

引続き、該A $\alpha$ めっきファイルを大気中で10時間、900 °Cに加熱し、ウイスキーを生成させ、更に、第3表に示す条件下で $\gamma$ -A $\alpha_2$ O $_3$ をコーティングした。

に係る試料の表面付近の部分拡大写真を第9図に示す。又、これら試料について上記コーティング層の剥離試験を行なった。この結果を第4表に示す。また比較例1の結果を第7図に示す。第9図に示されるように該試料には上記ウイスキーが形成されておらず、 $\gamma$ -A $\alpha_2$ O $_3$ 層とめっき層との境界は平坦面である。この為、第7図に示されるように比較例1の $\gamma$ -A $\alpha_2$ O $_3$ 層は剥離し易く、密着性が劣る。同様に比較例2も第4表に示すように密着性が劣る。

第5表 (板厚:50 $\mu$ m、重量%)

	C	Si	Mn	P	S	Cr	solAl
比較例1	0.019	0.35	0.30	0.012	0.004	19.2	3.05
比較例2	0.032	0.58	0.23	0.008	0.005	20.6	4.36

4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明に係るメタリックフレームの製造工程の一例を示すフローチャート、第2図(a)、(b)、(c)はウイスキー処理ないし触媒コーティングに係るファイル表面の模式的な説明図、第3図(a)、(b)は実施例1におけるAl拡散状態を示すグラフ、第4図(a)、(b)、(c)は実施例1の試料についてめっき層の表面組織を示す電子顕微鏡写真、第5図は同試料のX線回折チャート、第6図は同試料の表面部分の断面組織を示す電子顕微鏡写真、第7図は剥離試験の結果を示すグラフ、第8図(a)、(b)は比較例の試料についてめっき層表面の組織を示す電子顕微鏡写真、第9図は同試料の表面部分の断面組織を示す電子顕微鏡写真である。

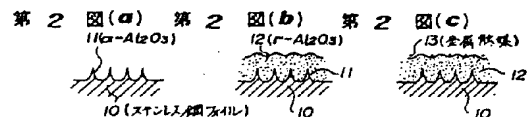
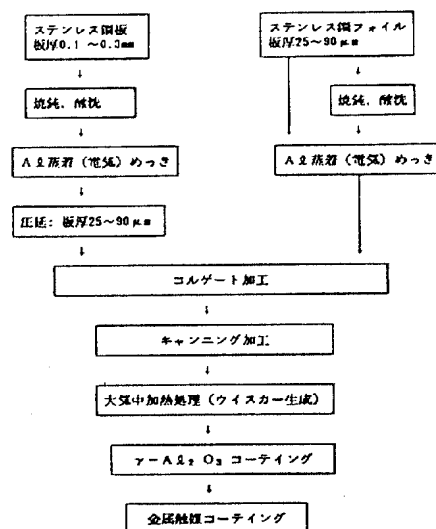
図面中、10—ステンレス鋼ファイル、

11— $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ウイスキー、

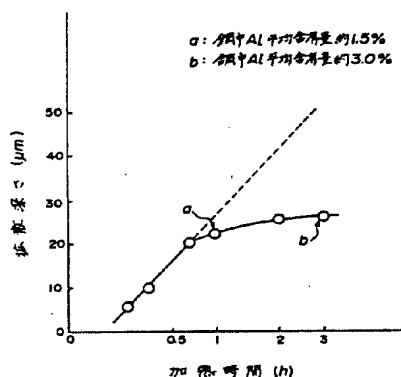
12— $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 、

13は金属触媒である。

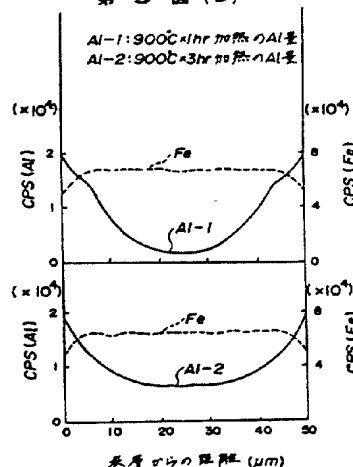
第1図



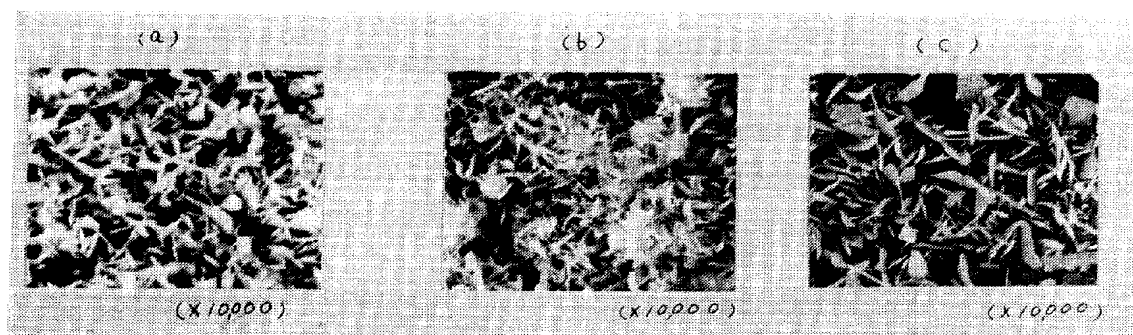
第3図(a)



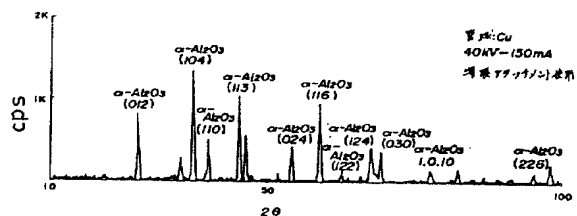
第3図(b)



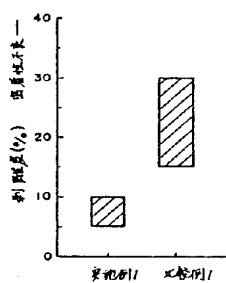
第 4 図



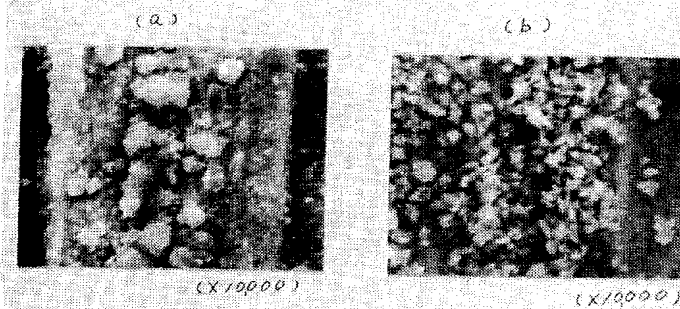
第 5 図



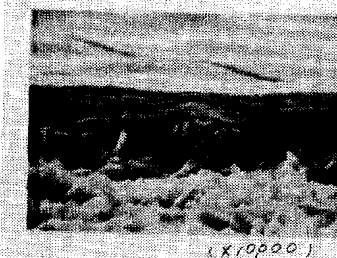
第 7 図



第 8 図



第 6 図



第 9 図



特開昭63-232850(11)

手続補正書

昭和62年 8月6日

特許庁長官 小 川 邦 夫 殿

1. 事件の表示

昭和62年 特 許 願 第115991号

2. 発明の名称

触媒コンバータ用基体

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 (458) 日新製鋼株式会社

4. 代 理 人 (〒164)

住 所 東京都中野区本町1丁目31番4号

シテイーハイムコスモ1003号室

氏 名 弁理士 7119 松 井 政 広

5. 補正指令の日付 自発

6. 補正により増加する発明の数 なし

7. 補正の対象 明細書の「発明の詳細な説明」の欄

および「図面の簡単な説明」の欄

8. 補正の内容 別紙のとおり

1. 明細書の「発明の詳細な説明」の欄および  
「図面の簡単な説明」の欄の記載を次表に従い  
訂正する。

頁	行	補 正 前	補 正 後
21	5	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
21	9	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$
31	8	めっき層の表面組織	めっき層表面の金属組織
31	10	表面部分の断面組織	表面部分断面の金属組織
31	12-13	めっき層の表面組織	表面の金属組織
31	13-14	表面部分の断面組織	表面部分断面の金属組織